明 細 書

エレクトロクロミックミラー

技術分野

- [0001] 本発明は、自動車等の車両に適用される室内もしくは室外用の後写鏡に関し、特に、電圧を印加することにより反射率を可変できるエレクトロクロミックミラーに関する。 背景技術
- [0002] 従来から、自動車等の車両に適用される後写鏡において、反射率を電気的に変化させることで、夜間の後続車のヘッドライトの眩しさを低減可能とした、所謂「エレクトロクロミックミラー」が知られている(例えば、実公昭62-2587号公報参照)。
- [0003] 図2に示す如く、実公昭62-2587号公報に開示されているエレクトロクロミックミラー100では、ガラス基板102の裏面に、透明電極104,水酸化イリジウム(Ir(OH)) 106,五酸化タンタル(TaO) 108,三酸化タングステン(WO) 110,アルミニウム(Al)電極112の薄膜が、順次真空蒸着等の手段によって積層形成されると共に、このアルミニウム(Al)電極112側に、上記各薄膜を保護するガラス板114が封止剤(接着剤) 116によって張り合わされた構成である。そして、電源装置118によって、透明電極104とアルミニウム(Al)電極112の間に電圧が印加されると、水酸化イリジウム(Ir(OH)) 106と三酸化タングステン(WO) 110の各薄膜が着色反応し、エレクトロクロミックミラー100の反射率が変化するものである(図2の矢印B参照)。
- [0004] しかしながら、このエレクトロクロミックミラー100においては、上述した各薄膜の膜厚や膜質のバランスを保たないと、一旦着色したものが元に戻らなくなる場合がある。しかも、各膜厚のバラツキが性能に敏感に影響するため、難しい製造条件が課せられる。さらに、真空蒸着により多層膜を形成するため、高価になるといった問題もある。
 - 一方、電気的に着色する溶液である、所謂「エレクトロクロミック溶液」の着色反応により、反射率を変化させる構成としたエレクトロクロミックミラーも知られている(例えば、特許第2672083号公報参照)。
- [0005] 図3に示す如く、特許第2672083号公報に開示されているエレクトロクロミックミラ

-200では、2枚のガラス基板202,204が一定の間隔をもって平行に配されており、この2枚のガラス基板202,204の対向する各内面には、それぞれ透明電極膜206が形成されている。この各透明電極膜206の間におけるシール剤208によって密閉された空間(セル)の内部には、エレクトロクロミック溶液210が封入されている。さらに、ガラス基板204の裏面(図3では、下側の面)には、反射膜212と保護塗装膜214が形成されている。そして、電源装置216によって、各透明電極膜206間に電圧が印加されると、エレクトロクロミック溶液210が着色反応し、エレクトロクロミックミラー200の反射率が変化する。

[0006] しかしながら、このエレクトロクロミックミラー200においては、2枚のガラス基板202、204をシール剤206を介して高い精度で平行に張り合わせないと、反射膜212による反射光(図3の矢印C参照)と、ガラス基板202の表面(図3では、上側の面)による反射光の像が一致せず、所謂二重像が発生し、極めて見にくいミラーとなる。特に、自動車用のミラーは、一般的に曲面鏡を使用しており、この場合には極めて製造が難しくコストが高くなるという欠点がある。

特許文献1: 実公昭62-2587号公報

特許文献2:特許第2672083号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記事実を考慮し、製造が容易で低コストとなり、しかも、二重像の発生がない、シンプルで高性能なエレクトロクロミックミラーを提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の第1の態様は、裏面に還元着色するエレクトロクロミック膜が形成されると共に、水素原子が透過可能で且つ導電性を有する導電性光反射膜が前記エレクトロクロミック膜の上から重ねて形成された透明基板と;少なくとも一方の面に導電性を有する導電部を有し、前記導電部が前記導電性光反射膜と対向する状態で前記透明基板に近接して設けられた基板と;少なくとも水素イオンと、中性分子もしくは負のイオンで酸化可能な材料とを含み、前記透明基板の前記導電性光反射膜と前記基板の前記導電部との間に封入された電解液と;を備えたエレクトロクロミックミラーであ

る。

[0009] 本発明の第2の態様は、裏面に還元着色するエレクトロクロミック膜が形成されると共に、リチウム原子が透過可能で且つ導電性を有する導電性光反射膜が前記エレクトロクロミック膜の上から重ねて形成された透明基板と;少なくとも一方の面に導電性を有する導電部を有し、前記導電部が前記導電性光反射膜と対向する状態で前記透明基板に近接して設けられた基板と;少なくともリチウムイオンと、中性分子もしくは負のイオンで酸化可能な材料とを含み、前記透明基板の前記導電性光反射膜と前記基板の前記導電部との間に封入された電解液と;を備えたエレクトロクロミックミラーである。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の第1乃至第4の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラーの構成を示す断面図である。

[図2]従来のエレクトロクロミックミラーの構成を示す断面図である。

[図3]従来のエレクトロクロミックミラーの構成を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0011] 本発明の第1の態様のエレクトロクロミックミラーは、裏面に還元着色するエレクトロクロミック膜が形成されると共に、水素原子が透過可能で且つ導電性を有する導電性光反射膜が前記エレクトロクロミック膜の上から重ねて形成された透明基板と;少なくとも一方の面に導電性を有する導電部を有し、前記導電部が前記導電性光反射膜と対向する状態で前記透明基板に近接して設けられた基板と;少なくとも水素イオンと、中性分子もしくは負のイオンで酸化可能な材料とを含み、前記透明基板の前記導電性光反射膜と前記基板の前記導電部との間に封入された電解液と;を備えたことを特徴としている。
- [0012] 本発明の第1の態様のエレクトロクロミックミラーでは、透明基板に形成された導電性光反射膜と、基板の導電部との間に電解液が封入されている。この電解液には、少なくとも水素イオンと、中性分子もしくは負のイオンで酸化可能な材料とが含まれている。
- [0013] ここで、例えば、車両に搭載された電源装置(バッテリーなど)により、透明基板の導

電性光反射膜に負の電圧を印加すると共に、基板の導電部に正の電圧を印加すると、電解液に含まれる水素イオンが、導電性光反射膜側へ移動して、水素原子として 導電性光反射膜内を通過し、エレクトロクロミック膜側へ移動する。このため、エレクトロクロミック膜では以下の還元反応が起きる。

[0014] [化1]

- [0015] なお、H[†]は水素イオン、MOはエレクトロクロミック膜の材料、e[¯]は電子である。このエレクトロクロミック膜の材料(MO)としては、三酸化タングステン(WO₃)及び三酸化モリブデン(MoO₃)、並びにこれらのうち少なくとも一方を含む混合物が最も好ましい材料である。
- [0016] 一方、上述した如く、電解液には中性分子もしくは負のイオンで酸化可能な材料が含まれており、エレクトロクロミック膜の上述した還元反応が保証される構成である。
- [0017] すなわち、電解液に酸化可能な中性分子が含まれる場合には、この中性分子をAとすると、電解液内において正の電圧が印加される基板の導電部近傍では、以下の酸化反応が起きる。

[0018] [化2]

$$A - e^{-} \rightleftharpoons A^{+} \tag{2}$$

[0019] また、電解液に酸化可能な負のイオンが含まれる場合には、この負のイオンをBとすると、電解液内において正の電圧が印加される基板の導電部近傍では、以下の酸化反応が起きる。

[0020] [化3]

$$B - e \Rightarrow B$$
 (3)

[0021] したがって、例えば、エレクトロクロミック膜の材料がWO」とされると共に、電解液に

酸化可能な中性分子が含まれる場合、全体の反応は以下のようになり、エレクトロクロミック膜が還元着色する。

[0022] [化4]

[0023] また、例えば、エレクトロクロミック膜の材料がWO。とされると共に、電解液に酸化可能な負のイオンが含まれる場合、全体の反応は以下のようになり、エレクトロクロミック膜が還元着色する。

[0024] [化5]

- [0025] (なお、前記(1)式と(2)式の整合が図られるためには、電解液中に負イオンが含まれている。また、電解液中の反応により電解液は着色しなくてもよい。)
 - したがって、透明基板の表面側(エレクトロクロミック膜および導電性光反射膜が形成された面とは反対側)から透明基板内に入射して導電性光反射膜で反射される光は、着色したエレクトロクロミック膜を通過することによって減光されるため、エレクトロクロミックミラーの反射率が変化し、防眩効果を奏する。
- [0026] しかも、本エレクトロクロミックミラーにおいては、透明基板にエレクトロクロミック膜と 導電性光反射膜との2層の膜のみが形成されたシンプルな構成であり、これら各膜の 膜質や膜厚などが性能に影響しにくい構成である。したがって、製造が容易で低コス トになる。
- [0027] また、透明基板に入射した光が、この透明基板の裏面に形成された導電性光反射 膜で反射される構成であるため、二重像の発生も防止される。
- [0028] さらに、電解液として、一般的に反応性の強い液体を使う場合があるが、三酸化タングステン等のエレクトロクロミック膜に使われる材料は、これらの電解液に少しずつ

溶けることがある。このような場合においても、本エレクトロクロミックミラーでは、エレクトロクロミック膜は、導電性光反射膜の内側に形成されており、導電性光反射膜により保護されるため、広い範囲で電解液を選択することが可能となる。

- [0029] このように、本発明の第1の態様のエレクトロクロミックミラーでは、製造が容易で低コストとなり、しかも、二重像の発生がなくシンプルで高性能である。
- [0030] なお、透明基板の導電性光反射膜としては、水素原子が透過しなければならないので、白金、ロジウム、パラジウムなどの白金族の貴金属、もしくは、それらを含む合金(例えば、銀と白金族元素の合金など)が望ましい。特に、白金族の貴金属は、その触媒作用により水素分子を原子の状態に分解保持するので水素原子を透過しやすい。また、白金族の貴金属は、電圧を解除したときに、エレクトロクロミック膜内の水素を吸収し、電解液に戻す作用もある。
- [0031] また、本エレクトロクロミックミラーの基板としては、導電性を有する金属板などを適用することもできるが、透明基板と熱膨張率が近いものが好ましい。このため、透明基板と同種類の材料(例えば、ガラスや合成樹脂など)で形成された基板の板面に、金属膜や透明導電膜などの導電性を有する薄膜を形成して、これを導電部(電極膜)とする構成が好ましい。
- [0032] 本発明の第2の態様のエレクトロクロミックミラーは、裏面に還元着色するエレクトロクロミック膜が形成されると共に、リチウム原子が透過可能で且つ導電性を有する導電性光反射膜が前記エレクトロクロミック膜の上から重ねて形成された透明基板と;少なくとも一方の面に導電性を有する導電部を有し、前記導電部が前記導電性光反射膜と対向する状態で前記透明基板に近接して設けられた基板と;少なくともリチウムイオンと、中性分子もしくは負のイオンで酸化可能な材料とを含み、前記透明基板の前記導電性光反射膜と前記基板の前記導電部との間に封入された電解液と;を備えたことを特徴としている。
- [0033] 本発明の第2の態様のエレクトロクロミックミラーでは、透明基板に形成された導電性光反射膜と、基板の導電部との間に電解液が封入されている。この電解液には、少なくともリチウムイオンと、中性分子もしくは負のイオンで酸化可能な材料とが含まれている。

[0034] ここで、例えば、車両に搭載された電源装置(バッテリーなど)により、透明基板の導電性光反射膜に負の電圧を印加すると共に、基板の導電部に正の電圧を印加すると、電解液に含まれるリチウムイオンが、導電性光反射膜側へ移動して、リチウム原子として導電性光反射膜内を通過し、エレクトロクロミック膜側へ移動する。このため、エレクトロクロミック膜では以下の還元反応が起きる。

[0035] [化6]

- [0036] なお、Li[†]は水素イオン、MOはエレクトロクロミック膜の材料、e[¯]は電子である。このエレクトロクロミック膜の材料(MO)としては、三酸化タングステン(WO₃)及び三酸化モリブデン(MoO₃)、並びにこれらのうち少なくとも一方を含む混合物が最も好ましい材料である。
- [0037] 一方、上述した如く、電解液には中性分子もしくは負のイオンで酸化可能な材料が含まれており、エレクトロクロミック膜の上述した還元反応が保証される構成である。
- [0038] すなわち、電解液に酸化可能な中性分子が含まれる場合には、この中性分子をAとすると、電解液内において正の電圧が印加される基板の導電部近傍では、以下の酸化反応が起きる。

[0039] [化7]

$$A-e^- \Longrightarrow A^+ \tag{7}$$

[0040] また、電解液に酸化可能な負のイオンが含まれる場合には、この負のイオンをBとすると、電解液内において正の電圧が印加される基板の導電部近傍では、以下の酸化反応が起きる。

[0041] [化8]

$$B - e \Longrightarrow B \tag{8}$$

[0042] したがって、例えば、エレクトロクロミック膜の材料がWO。とされると共に、電解液に酸化可能な中性分子が含まれる場合、全体の反応は以下のようになり、エレクトロクロミック膜が還元着色する。

[0043] [化9]

[0044] また、例えば、エレクトロクロミック膜の材料がWO。とされると共に、電解液に酸化可能な負のイオンが含まれる場合、全体の反応は以下のようになり、エレクトロクロミック膜が還元着色する。

[0045] [化10]

[0046] (なお、前記(6)式と(7)式の整合が図られるためには、電解液中に負イオンが含まれている。また、電解液中の反応により電解液は着色しなくてもよい。)

したがって、透明基板の表面側(エレクトロクロミック膜および導電性光反射膜が形成された面とは反対側)から透明基板内に入射して導電性光反射膜で反射される光は、着色したエレクトロクロミック膜を通過することによって減光されるため、エレクトロクロミックミラーの反射率が変化し、防眩効果を奏する。

[0047] しかも、本エレクトロクロミックミラーにおいては、透明基板にエレクトロクロミック膜と 導電性光反射膜との2層の膜のみが形成されたシンプルな構成であり、これら各膜の 膜質や膜厚などが性能に影響しにくい構成である。したがって、製造が容易で低コス トになる。

- [0048] また、透明基板に入射した光が、この透明基板の裏面に形成された導電性光反射 膜で反射される構成であるため、二重像の発生も防止される。
- [0049] さらに、電解液として、一般的に反応性の強い液体を使う場合があるが、三酸化タングステン等のエレクトロクロミック膜に使われる材料は、これらの電解液に少しずつ溶けることがある。このような場合においても、本エレクトロクロミックミラーでは、エレクトロクロミック膜は、導電性光反射膜の内側に形成されており、導電性光反射膜により保護されるため、広い範囲で電解液を選択することが可能となる。
- [0050] このように、本発明の第2の態様のエレクトロクロミックミラーでは、製造が容易で低コストとなり、しかも、二重像の発生がなくシンプルで高性能である。
- [0051] なお、透明基板の導電性光反射膜としては、リチウム原子が透過しなければならないので、白金、ロジウム、パラジウムなどの白金族の貴金属、もしくは、それらを含む合金(例えば、銀と白金族元素の合金など)が望ましい。この中でロジウムは、リチウム原子を大変よく透過することが発見された。
- [0052] また、本エレクトロクロミックミラーの基板としては、導電性を有する金属板などを適用することもできるが、透明基板と熱膨張率が近いものが好ましい。このため、透明基板と同種類の材料(例えば、ガラスや合成樹脂など)で形成された基板の板面に、金属膜や透明導電膜などの導電性を有する薄膜を形成して、これを導電部(電極膜)とする構成が好ましい。
- [0053] 本発明の第1の態様及び第2の態様のエレクトロクロミックミラー(以下「本発明のエレクトロクロミックミラー」と称する場合がある。)では、基板の導電部は、基板に形成された導電性を有する電極膜とされことが好ましい。例えば、基板の材料を透明基板と熱膨張率が近いものとすることができるため、好適である。
- [0054] また、本発明のエレクトロクロミックミラーでは、透明基板のエレクトロクロミック膜の材料は、三酸化タングステン及び三酸化モリブデンのうち少なくとも一方を含んで構成されることが好ましい。
- [0055] 本発明のエレクトロクロミックミラーでは、透明基板の導電性光反射膜の材料は、白金族に属する金属、及び白金族に属する金属と銀との合金の中から選ばれることが好ましい。

- [0056] 本発明のエレクトロクロミックミラーでは、透明基板の導電性光反射膜の材料は、ロジウムとされることが好ましい。特に、電解液にリチウムイオンが含まれる場合に好適である。
- [0057] 本発明のエレクトロクロミックミラーでは、電解液は、電解液と反応しないポリマーも しくは無機物を含有したゲル状とされることが好ましい。エレクトロクロミックミラーの破 損時に液漏れを防ぐことができるため、好適である。

(第1の実施の形態)

図1には、本発明の第1の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラー10の構成が 断面図により示されている。

- [0058] エレクトロクロミックミラー10は、透明基板とされるガラス基板12を備えている。このガラス基板12の裏面(図1では、下側の面)には、還元着色するエレクトロクロミック膜14が真空蒸着等の手段によって薄膜状に形成されている。このエレクトロクロミック膜14の材料は、本第1実施の形態では、三酸化タングステン(WO₃)とされる。
- [0059] また、ガラス基板12の裏面には、このエレクトロクロミック膜14の上から、導電性光 反射膜16が真空蒸着等の手段によって薄膜状に重ねて形成されている。この導電性光反射膜16の材料は、本第1の実施の形態では、パラジウムとされる。
- [0060] なお、ガラス基板12の幅方向両端部(図1では、左右方向両端部)においては、エレクトロクロミック膜14は形成されておらず、導電性光反射膜16がガラス基板12に直接密着されている。
- [0061] ガラス基板12の裏面側には、基板17が近接して設けられている。基板17は、ガラス基板18と、該ガラス基板18の一方の面に真空蒸着等の手段によって薄膜状に形成された導電部としての電極膜22とで構成されており、電極膜22側の面が導電性光反射膜16に対向する状態で、電極膜22側の端縁部がシール剤20によって導電性光反射膜16に張り付けられている。この電極膜22の材料は、本第1の実施の形態では、クロム等の金属とされる。
- [0062] そして、ガラス基板12の導電性光反射膜16と基板17の電極膜22との間には、シール剤20によって密閉された空間が形成されており、この空間には、電解液24が封入されている。電解液24は、本第1の実施の形態では、炭酸プロピレンを溶媒として

おり、水素イオン剤としての硫酸 (H_2SO_4) 、および酸化剤としての中性物質であるフェロセン $(Fe(C_5H_5)_2)$ を含有している。

[0063] また、ガラス基板12の導電性光反射膜16と基板17の電極膜22には、電源装置26が配線28を介して接続されている。電源装置26は、直流電源30とスイッチ32を有しており、スイッチ32が「ON」にされた状態では、直流電源30のマイナス極が導電性光反射膜16に接続され、直流電源30のプラス極が電極膜22に接続される構成である。なお、導電性光反射膜16と電極膜22とは、図示しない回路を介して短絡することができる構成である。

[0064] 次に、本第1の実施の形態の作用について説明する。

[0065] 上記構成のエレクトロクロミックミラー10では、電源装置26のスイッチ32が「ON」に操作されると、直流電源30により導電性光反射膜16に負の電圧が印加され、電極膜22に正の電圧が印加される。このため、電解液24に含まれる水素イオンが、導電性光反射膜16側へ移動して、水素原子として導電性光反射膜16内を通過し、エレクトロクロミック膜14へ移動する。これにより、エレクトロクロミック膜14では、以下の還元反応が起きる。

[0066] [化11]

[0067] なお、H[†]は水素イオン、e⁻は電子である。

[0068] このとき、電解液24内における電極膜22の近傍では、以下の酸化反応が起きる。

[0069] [化12]

$$Fe(C_5H_5)_2-e^- \Longrightarrow [Fe(C_5H_5)_2]^+$$
 (12)

[0070] したがって、全体としての反応は以下のようになり、エレクトロクロミック膜14の材料である三酸化タングステン(WO3)が着色する。

[0071] [化13]

xH⁺+x/2[SO₄²⁻]+WO₃+x[Fe(C₅H₅)₂]二 消色 HxWO₃+x/2[SO₄²⁻]+x[Fe(C₅H₅)₂]⁺ (13) 着色

- [0072] これにより、ガラス基板12の表面側からガラス基板12内に入射して、導電性光反射膜16で反射される光(図1の矢印A参照)は、着色したエレクトロクロミック膜14を通過することによって減光されるため、エレクトロクロミックミラー10の反射率が変化し、防眩効果を奏する。
- [0073] 一方、電源装置26のスイッチ32が「OFF」に操作されて導電性光反射膜16と電極膜22に印加されていた電圧が解除されると共に、図示しない回路を介して導電性光反射膜16と電極膜22を短絡すると、エレクトロクロミック膜14と反応していた水素原子が、電解液24中に戻り、エレクトロクロミック膜14の材料である三酸化タングステン(WO)が消色する。
- [0074] ここで、本エレクトロクロミックミラー10においては、ガラス基板12に、エレクトロミック 膜14と導電性光反射膜16の2層の膜のみが形成されたシンプルな構成であり、しかも、このエレクトロクロミック膜14と導電性光反射膜16の膜厚や膜質などが性能に影響しにくい構成である。したがって、製造が容易で低コストとなる。
- [0075] また、ガラス基板12に表面側から入射した光が、このガラス基板12の裏面に形成された導電性光反射膜16で反射される構成であるため、二重像の発生も防止される。
- [0076] このように、上記構成のエレクトロクロミックミラー10では、製造が容易で低コストとなり、しかも、二重像の発生がなくシンプルで高性能である。
- [0077] なお、本第1の実施の形態においては、電解液24に含まれる水素イオン剤として硫酸を使用する構成としたが、これに限らず、電解液24に含まれる水素イオン剤としては、一般的な酸が使用可能であり、塩酸、燐酸、酢酸、シュウ酸、蟻酸、過塩素酸などがある。
- [0078] また、本第1の実施の形態において、電解液24に含まれる中性分子(中性物質)として使用したフェロセン($Fe(C_{5}H_{5})_{2}$)は鉄を含む化合物であるが、これに限らず、電解液24に含まれる中性分子(中性物質)としては、一般的にメタロセンと呼ばれる化

合物を使用することができる。

(第2の実施の形態)

次に本発明の第2の実施の形態について説明する。なお、前記第1の実施の形態と基本的に同一の構成・作用については前記第1の実施の形態と同符号を付してその説明を省略する。

- [0079] 図1に示す如く、本第2の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラー50は、前記第 1の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラー10と基本的に同一の構成であるが、 導電性光反射膜52の材料は、ロジウムとされている。
- [0080] また、エレクトロクロミックミラー50の電解液54は、炭酸プロピレンを溶媒としており、 リチウムイオン剤としての過塩基酸リチウム($LiClO_4$)、及び酸化剤としての中性物質 であるフェロセン($Fe(C_{5}H_5)_2$)を含有している。
- [0081] 他の構成部品は、前記第1の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラー10と同じ 構成である。
- [0082] 上記構成のエレクトロクロミックミラー50では、電源装置26のスイッチ32が「ON」に操作されると、直流電源30により導電性光反射膜16に負の電圧が印加され、電極膜22に正の電圧が印加される。このため、電解液54に含まれるリチウムイオンが、導電性光反射膜52側へ移動して、リチウム原子として導電性光反射膜52内を通過し、エレクトロクロミック膜14へ移動する。これにより、エレクトロクロミック膜14では、以下の還元反応が起きる。

[0083] [化14]

xLi⁺+WO₃+e⁻ i LixWO₃ (14) 消色 着色

- [0084] なお、Li[†]はリチウムイオン、e^{*}は電子である。
- [0085] このとき、電解液54内における電極膜22の近傍では、前記第1の実施の形態における(12)式と同様の酸化反応が起きる。
- [0086] したがって、全体としての反応は以下のようになり、エレクトロクロミック膜14の材料である三酸化タングステン (WO_3) が着色する。

[0087] [化15]

xLi⁺+x[ClO₄]+WO₃+x[Fe(C₅H₅)₂] 二 消色 LixWO₃+x[ClO₄]+x[Fe(C₅H₅)₂]⁺ (15)

- [0088] これにより、ガラス基板12の表面側からガラス基板12内に入射して、導電性光反射膜52で反射される光(図1の矢印A参照)は、着色したエレクトロクロミック膜14を通過することによって減光されるため、エレクトロクロミックミラー10の反射率が変化し、防眩効果を奏する。
- [0089] 一方、電源装置26のスイッチ32が「OFF」に操作されて導電性光反射膜52と電極膜22に印加されていた電圧が解除されると共に、図示しない回路を介して導電性光反射膜52と電極膜22を短絡すると、エレクトロクロミック膜14と反応していたリチウム原子が、電解液24中に戻り、エレクトロクロミック膜14の材料である三酸化タングステン(WO₃)が消色する。
- [0090] なお、本第2の実施の形態においては、電解液54に含まれるリチウムイオン剤として過塩基酸リチウム (LiClO $_4$)を使用する構成としたが、これに限らず、電解液54に含まれるリチウムイオン剤としては、フッ化ホウ素酸リチウム (LiBF $_4$)、フッ化ヒ素酸リチウム (LiAsF $_6$) などのリチウム塩がある。

(第3の実施の形態)

次に本発明の第3の実施の形態について説明する。なお、前記第1の実施の形態と基本的に同一の構成・作用については前記第1の実施の形態と同符号を付してその説明を省略する。

- [0091] 図1に示す如く、本第3の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラー60は、前記第 1の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラー10と基本的に同一の構成であり、電解液のみが異なる構成である。エレクトロクロミックミラー60の電解液62は、溶媒に炭酸プロピレンを使用し、電解質としてフェロシアン酸(H [Fe(CN)])を使用した構成である。
- [0092] このエレクトロクロミックミラー60では、電源装置26のスイッチ32が「ON」に操作されて、直流電源30により導電性光反射膜16に負の電圧が印加され、電極膜22に正

WO 2004/114009 15 PCT/JP2004/008435

の電圧が印加されると、エレクトロクロミック膜14では、前記第1の実施の形態における(11)式と同様の還元反応が起きる。

[0093] 一方、電解液62内における電極膜22の近傍では、以下の酸化反応が起きる。

[0094] [化16]

$$[Fe(CN)_6]^{4-}e^{-} = [Fe(CN)_6]^{3-}$$
 (16)

[0095] したがって、全体としての反応は以下のようになり、エレクトロクロミック膜14の材料である三酸化タングステン(WO)が着色する。

[0096] [化17]

[0097] これにより、ガラス基板12の表面側からガラス基板12内に入射して、導電性光反射 膜16で反射される光(図1の矢印A参照)は、着色したエレクトロクロミック膜14を通 過することによって減光されるため、エレクトロクロミックミラー60の反射率が変化し、 防眩効果を奏する。

(第4の実施の形態)

次に本発明の第4の実施の形態について説明する。なお、前記第1の実施の形態 と基本的に同一の構成・作用については前記第1の実施の形態と同符号を付してそ の説明を省略する。

- [0098] 図1に示す如く、本第4の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラー70は、前記第 1の実施の形態に係るエレクトロクロミックミラー10と基本的に同一の構成であり、電解液のみが異なる構成である。エレクトロクロミックミラー70の電解液72は、溶媒に水を使用し、電解質としてフェロシアン化カリウム $(K_4[Fe(CN)_6])$ を使用した構成である。この場合には、電解液72に含まれる水素イオンとして、水の水素イオンを使うことになる。
- [0099] このエレクトロクロミックミラー70では、電源装置26のスイッチ32が「ON」に操作され、直流電源30により導電性光反射膜16に負の電圧が印加されると共に、電極膜2

2に正の電圧が印加されると、エレクトロクロミック膜14では、前記第1の実施の形態における(11)式と同様の還元反応が起き、電解液62内における電極膜22の近傍では、前記第3の実施の形態における(16)式と同様の酸化反応が起きる。

[0100] したがって、全体としての反応は以下のようになり、エレクトロクロミック膜14の材料である三酸化タングステン(WO)が着色する。

[0101] [化18]

[0102] (なお、(18)式に記載されていない、カリウムイオン(K^{\dagger})と水酸基イオン($OH^{\bar{}}$)は変化しない。)

これにより、ガラス基板12の表面側からガラス基板12内に入射して、導電性光反射膜16で反射される光(図1の矢印A参照)は、着色したエレクトロクロミック膜14を通過することによって減光されるため、エレクトロクロミックミラー70の反射率が変化し、防眩効果を奏する。

- [0103] なお、前記第1乃至第4の実施の形態において、電解液24、54、62、72にアクリル樹脂を混入することで、電解液24、54、62、72をゲル化させる構成とすれば、エレクトロクロミックミラー10、50、60、70の破損時に液漏れを防ぐことができる。
- [0104] また、前記第1乃至第4の実施の形態において、電解液24、54、62、72にシリカを 混入させることで、電解液24、54、62、72をゲル化させる構成とすれば、エレクトロク ロミックミラー10、50、60、70の破損時に液漏れを防ぐことができる。

産業上の利用可能性

[0105] 本発明によれば、製造が容易で低コストとなり、しかも、二重像の発生がなくシンプルで高性能なエレクトロクロミックミラーを提供できる。エレクトロクロミックミラーは自動車等の室内外の後車鏡などに用いられ、本発明の産業上の利用価値は大きい。符号の説明

[0106] 10 エレクトロクロミックミラー

12 ガラス基板(透明基板)

- 14 エレクトロクロミック膜
- 16 導電性光反射膜
- 17 基板
- 18 ガラス基板(基板)
- 22 電極膜(基板)
- 24 電解液
- 50 エレクトロクロミックミラー
- 52 導電性光反射膜
- 54 電解液
- 60 エレクトロクロミックミラー
- 62 電解液
- 70 エレクトロクロミックミラー
- 72 電解液

請求の範囲

[1] 裏面に還元着色するエレクトロクロミック膜が形成されると共に、水素原子が透過可能で且つ導電性を有する導電性光反射膜が前記エレクトロクロミック膜の上から重ねて形成された透明基板と、

少なくとも一方の面に導電性を有する導電部を有し、前記導電部が前記導電性光反射膜と対向する状態で前記透明基板に近接して設けられた基板と、

少なくとも水素イオンと、中性分子もしくは負のイオンで酸化可能な材料とを含み、 前記透明基板の前記導電性光反射膜と前記基板の前記導電部との間に封入された 電解液と、

を備えたエレクトロクロミックミラー。

[2] 前記基板の前記導電部は、前記基板に形成された導電性を有する電極膜とされる

ことを特徴とする請求項1に記載のエレクトロクロミックミラー。

- [3] 前記透明基板の前記エレクトロクロミック膜の材料は、三酸化タングステン及び三酸 化モリブデンのうち少なくとも一方を含んで構成される、
 - ことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のエレクトロクロミックミラー。
- [4] 前記透明基板の前記導電性光反射膜の材料は、白金族に属する金属、及び白金族に属する金属と銀との合金の中から選ばれる、
 - ことを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れか1項に記載のエレクトロクロミックミラ 一。
- [5] 前記透明基板の前記導電性光反射膜の材料は、ロジウムとされる、 ことを特徴とする請求項1乃至請求項4の何れか1項に記載のエレクトロクロミックミラ 一。
- [6] 前記電解液は、前記電解液と反応しないポリマーもしくは無機物を含有したゲル状とされる、

ことを特徴とする請求項1乃至請求項5の何れか1項に記載のエレクトロクロミックミラ 一。

[7] 裏面に還元着色するエレクトロクロミック膜が形成されると共に、リチウム原子が透過

可能で且つ導電性を有する導電性光反射膜が前記エレクトロクロミック膜の上から重ねて形成された透明基板と、

少なくとも一方の面に導電性を有する導電部を有し、前記導電部が前記導電性光反射膜と対向する状態で前記透明基板に近接して設けられた基板と、

少なくともリチウムイオンと、中性分子もしくは負のイオンで酸化可能な材料とを含み、前記透明基板の前記導電性光反射膜と前記基板の前記導電部との間に封入された電解液と、

を備えたエレクトロクロミックミラー。

[8] 前記基板の前記導電部は、前記基板に形成された導電性を有する電極膜とされる

ことを特徴とする請求項7に記載のエレクトロクロミックミラー。

[9] 前記透明基板の前記エレクトロクロミック膜の材料は、三酸化タングステン及び三酸 化モリブデンのうち少なくとも一方を含んで構成される、

ことを特徴とする請求項7又は請求項8に記載のエレクトロクロミックミラー。

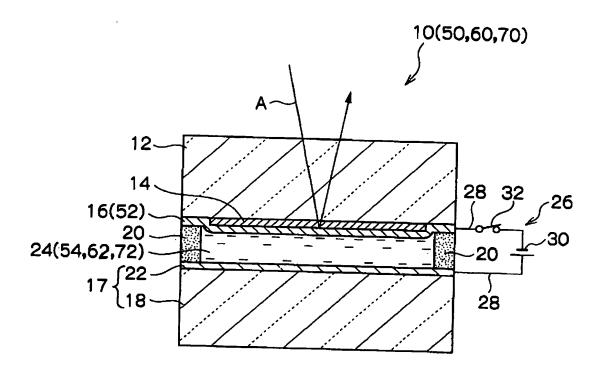
[10] 前記透明基板の前記導電性光反射膜の材料は、白金族に属する金属、及び白金族に属する金属と銀との合金の中から選ばれる、

ことを特徴とする請求項7乃至請求項9の何れか1項に記載のエレクトロクロミックミラ 一。

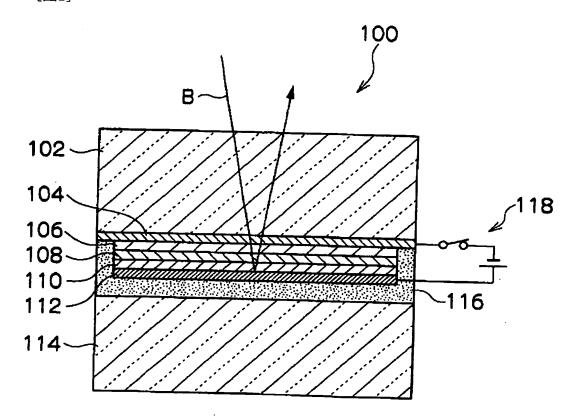
- [11] 前記透明基板の前記導電性光反射膜の材料は、ロジウムとされる、 ことを特徴とする請求項7乃至請求項10の何れか1項に記載のエレクトロクロミックミ ラー。
- [12] 前記電解液は、前記電解液と反応しないポリマーもしくは無機物を含有したゲル状とされる、

ことを特徴とする請求項7乃至請求項11の何れか1項に記載のエレクトロクロミックミラー。

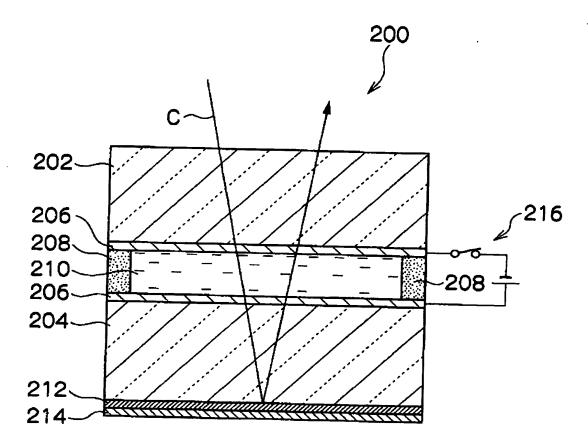
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			PCT/JP2004/008435	
Int.Cl	7 G02F1/15			
According to In	ternational Patent Classification (IPC) or to both nation	nal classification and IPC		
B. FIELDS SE				
Int.Cl	nentation searched (classification system followed by coordinate of G02F1/15	classification symbols)		
		•		•
Documentation:	searched other than minimum documentation to the ext Shinan Koho 1922-1996 To	tent that such documents	are included in the	
Jitsuyo Shinan Koho 1922—1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971—2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho			1994-2004 1996-2004	
	pase consulted during the international search (name of			
•		The same tard, whose pra		rms used)
G. DOGUDEN				
	ITS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where a			Relevant to claim No.
A	WO 99/032926 Al (Nippon Mits 01 July, 1999 (01.07.99),	subishi Oil Co	rp.),	1-12
	& EP 1041425 A1	6203154 B1		
	& JP 11-183938 A			
				•
	•			
			j	
•			ĺ	•
			į	
	numents are listed in the continuation of Box C.	See patent family	annex.	
	ories of cited documents: fining the general state of the art which is not considered	"T" later document publi	shed after the inter	national filing date or priority
to be of particular rejevance		the principle or theor	ry underlying the inv	ion but cited to understand rention
filing date		considered Hovel Of	r cannot de conside	nimed invention cannot be red to involve an inventive
'L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be		
'O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		combined with one or more other such documents, such combination		
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
lota of the actual			i die Same patent iat	· ·
Date of the actual completion of the international search 25 August, 2004 (25.08.04)		Date of mailing of the international search report 14 September, 2004 (14.09.04)		
		ra septemb	CI, 2004 (14.09.04)
ame and mailing address of the ISA/		Authorized officer		
Japanes	Patent Office			
ecsimile No.	(second sheet) (January 2004)	Telephone No.		
I CI/IDM/410	iscumi sneet) (January 2004)	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		

国際出願番号 PCT/JP2004/008435

·					
A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)					
Int. Cl' G02F1/15					
B. 調査を行った分野					
調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))					
Int. Cl7 G02F1/15					
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年					
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)					
C. 関連すると認められる文献	V				
引用文献の カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連する	関連する 5ときは、その関連する箇所の表示				
1 1 110 00 /00	itsubishi Oil Corporation) 1-12				
□ C欄の続きにも文献が列挙されている。 □ パテントファミリーに関する別紙を参照。					
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献				
国際調査を完了した日 25.08.2004	国際調査報告の発送日 14.9.2004				
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 田部 元史 電話番号 03-3581-1101 内線 3293				